



Espacenet

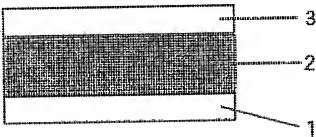
Bibliographic data: JP 2002214779 (A)

PHOTOSENSITIVE RESIN LAMINATE FOR SANDBLAST

Publication date:	2002-07-31
Inventor(s):	TOMITA HIROO; KOTANI YUZO ±
Applicant(s):	ASAHI CHEMICAL CORP ±
Classification:	<div><div>- international:</div><div>C08F2/44; C08F2/48; C08F289/00; C08F290/06; C08F299/02; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/038; H01J11/02; H01J9/02; (IPC1-7): C08F2/44; C08F2/48; C08F289/00; C08F290/06; C08F299/02; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/038; H01J11/02; H01J9/02</div></div> <div><div>- European:</div></div>
Application number:	JP20010011347 20010119
Priority number(s):	JP20010011347 20010119

Abstract of JP 2002214779 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin laminate excellent in sensitivity, resolution and adhesion, capable of forming a fine pattern in a substrate to be worked as a mask material for sandblast in a good yield and less liable to generate scum in a developing step and to provide a surface working method using the laminate. SOLUTION: The photosensitive resin laminate is obtained by stacking a photosensitive resin layer comprising a photosensitive resin composition containing a polyurethane prepolymer, an alkali-soluble polymer, an ethylenically unsaturated addition polymerizable monomer of a specified formula and a photopolymerization initiator and, optionally, a protective layer on a base. Surface working is carried out using the laminate.



Last updated:  
04.04.2011 Worldwide  
Database 5.7.20; 92p

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード* (参考)	
G 0 3 F 7/027	5 0 2	C 0 3 F 7/027	5 0 2	2 H 0 2 0
	5 1 3		5 1 3	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C	4 J 0 2 6
2/48		2/48		4 J 0 2 7
289/00		289/00		5 C 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-11347(P2001-11347)

(22) 出願日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 富田 宏樹

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

(72) 発明者 小谷 雄三

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

(74) 代理人 100075498

弁理士 野崎 誠也

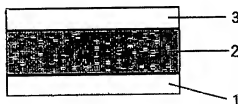
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 サンドブラスト用感光性樹脂積層体

## (57) 【要約】

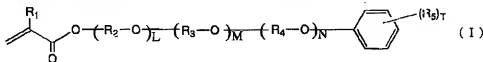
【課題】 感度、解像度、密着性に優れ、サンドブラスト用マスク材として被加工基材に微細なパターンを歩留まりよく加工でき、且つ現像工程においてスカムの発生が少ない感光性樹脂積層体及びそれを用いた表面加工方法を提供する。

【解決手段】 支持体に、ポリウレタンプレポリマーとアルカリ可溶性高分子と特定の化学式で示されるエチレン性不飽和付加重合性モノマーと光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物より成る感光性樹脂層、及び必要に応じて保護層を順次積層し、それを用いて表面加工を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体(A)に(i)末端に水酸基を有するポリマーまたはモノマーとポリウレタンと活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を分子内に共に有する化合物より得られるポリウレタンプレポリマーと、(ii)アルカリ可溶性高分子と、(iii)



( $R_1$ は水素原子またはメチル基、 $R_2$ はエチレン基、 $R_3$ はプロピレン基、 $R_4$ は炭素数4～6のアルキレン基、 $R_5$ は炭素数1～15のアルキル基またはハロゲン基を表す。L、M、Nは0以上の整数であり、その合計が2～15である。Tは0～3の整数を表す。)

【請求項2】 被加工基材上に請求項1記載の感光性樹脂積層体を用いて感光性樹脂層を形成し、露光工程、現像工程によりレジストパターンを形成した後、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面加工方法。

【請求項3】 前記被加工基材がプラズマディスプレイパネルである請求項2記載の表面加工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なサンドブラスト用感光性樹脂積層体に関し、更に詳しくはガラス、低熔点ガラス、セラミック等の被加工基材、特にプラズマディスプレイパネルに適用する際に、感度、解像度、密着性に優れ、サンドブラスト用のマスク材として被加工基材に微細なパターンを歩留まりよく加工でき、且つ現像工程においてスカムの発生が少なく感光性樹脂積層体、及びそれを用いた表面加工方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年フォトリソグラフィ技術及びサンドブラスト技術の進歩に伴い、ガラスや低熔点ガラス、セラミックを微細なパターンに加工することが可能になってきた。特にガラスや低熔点ガラスをサンドブラストで加工して、格子状やストライプ状、ワッフル形状に隔壁を形成することが必要なプラズマディスプレイパネルの製造においては、画素ピッチの狭幅化に伴い、最近150μmピッチ以下のパターン形成が要求されるようになってきた。

【0003】このような微細な隔壁パターンを歩留り良く製造する為に、支持体となるフィルム上に感光性樹脂層を積層し、更に必要に応じ保護層を積層した感光性樹脂積層体が多用されている。例えば、特開平8-54734号公報に開示されているカルボキシ変性ウレタン(メタ)アクリレート化合物とアルカリ可溶性高分子化合物と光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物があ

【0004】又特開平8-305017号公報及び特開平9-127692号公報に開示されている末端にアク

光重合開始剤と、(iv)エチレン性不飽和付加重合性モノマーとして下記化学式(I)で示される化合物を含有する感光性樹脂組成物より成る感光性樹脂層(B)が積層されていることを特徴とするサンドブラスト用感光性樹脂積層体。

## 【化1】

リレートまたはメタクリレート基を持つウレタン化合物とアルカリ可溶性高分子化合物と光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物、或いは特開平10-239840号公報及び特開平11-188631号公報に開示されている末端にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタンプレポリマーとアルカリ可溶性高分子とエチレン性不飽和付加重合性モノマーと光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂積層体などもその例である。

【0005】感光性樹脂積層体を用いて、プラズマディスプレイパネルの隔壁を形成する方法を図2を用いて説明する。(a)図1の感光性樹脂積層体の保護層を剥がしながら、ガラス基板または低熔点ガラス基板(以下単純に基板と略記する)上にホットロールラミネーターを用いて密着させるラミネート工程。(b)所望の微細パターンを有するフォトマスクを支持体上に密着させた状態で、或いは数十～数百μm離れた状態で活性光線源を用いて露光を施す露光工程。(c)支持体を剥離した後アルカリ現像液を用いて感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去し、微細なレジストパターンを基板上に形成する現像工程。(d)形成されたレジストパターン上からブラスト材を吹き付け、基板を目的の深さに切削するサンドブラスト処理工程。(e)レジストパターンをアルカリ剥離液を用いて基板から除去する剥離工程の各工程を経てプラズマディスプレイパネルの隔壁を形成することができる。

## 【0006】

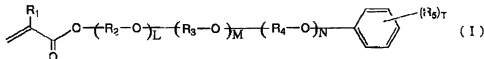
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記の様な従来の感光性樹脂積層体を用いた場合には、前記現像工程において、感光性樹脂組成物がアルカリ現像液に分散しにくい為スカム(以下現像スカムという)となって現像槽の底部に沈殿したり、現像液を噴射するスプレーノズルを詰まらせる問題があった。また、アルカリ現像液中に存在する感光性樹脂組成物の割合が増加すると現像スカムの量もそれに伴い増加して、ガラス基板や低熔点ガラス基板に付着し、隔壁の製造歩留りを低下させることもあった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、特定の感光性樹脂

層からなる感光性樹脂積層体を用いることにより、現像スカムの発生が少なく、感度、解像度、密着性に優れ、サンドブラスト用のマスク材として被加工基材に微細なパターンを歩留まりよく加工できることを見出した。

【0008】すなわち本発明は、(1)支持体(A)に(i)末端に水酸基を有するポリマーまたはモノマーとポリソシアネートと活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を分子内に共に有する化合物より得られ



( $R_1$ は水素原子またはメチル基、 $R_2$ はエチレン基、 $R_3$ はプロピレン基、 $R_4$ は炭素数4~6のアルキレン基、 $R_5$ は炭素数1~15のアルキル基またはハロゲン基を表す。L、M、Nは0以上の整数であり、その合計が2~15である。Tは0~3の整数を表す。)

【0010】上記(1)の発明において、好ましい実施形態として、さらに、エチレン性不飽和付加重合性モノマーとして、少なくとも3つの末端エチレン基を有する化合物を含有する、上記(1)記載のサンドブラスト用感光性樹脂積層体があげられる。また、上記(1)の発明において、感光性樹脂層(B)の上に必要に応じて保護層(C)を積層することも本発明の実施形態の一つである。

【0011】さらに、本願は以下の発明も提供する。

(2)被加工基材上に上記(1)記載の感光性樹脂積層体を用いて感光性樹脂層を形成し、露光工程、現像工程によりレジストパターンを形成した後、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面加工方法。

(3)被加工基材がアブラマディスプレバネルである上記(2)記載の表面加工方法。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の支持体(A)は、本発明の感光性樹脂層を支持する為のフィルムであり、活性光線を透過させる透明な基材フィルムからなるものが好ましい。このような基材フィルムとしては10~100 $\mu$ m厚程度のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートなどの合成樹脂フィルムがあるが、通常適度な可とう性と強度を有するポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【0013】本発明の(i)成分のポリウレタンプレポリマーは、末端に水酸基を有するポリマーまたはモノマーとポリソシアネートから誘導されたポリウレタンの末端イソシアネート基に対して、活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を分子内に共に有する化合物を反応させることによって得られる。

【0014】末端に水酸基を有するポリマーとしては、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールなどのポリオールや、末端水酸基を有する1,4-ポリブタ

ジエン、水添または非水添1,2-ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、末端に水酸基を有するモノマーとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール類や、ジメチロールプロピオン酸等の分子内にカルボキシル基を有するジオール等が挙げられる。

【0015】ポリソシアネートとしては、トリレンジソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、 $\alpha$ -キシリレンジイソシアネート、 $m$ -キシリレンジイソシアネート、 $p$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $\alpha$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $m$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル- $p$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリメチル- $\alpha$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリメチル- $m$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -トリメチル- $p$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $m$ -キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $p$ -キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネートなどが挙げられる。

【0016】活性水素を有する官能基とエチレン性不飽和結合を分子内に共に有する化合物としては、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0017】(1)成分のポリウレタンプレポリマーのエチレン性不飽和結合濃度は、 $2 \times 10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/g}$ が好ましい。 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 未満では十分に架橋せず耐サンドブラスト性の著しい低下を招き、 $10^{-2} \text{ mol/g}$ を超えると硬化膜が硬くなり過ぎて耐サンドブラスト性が悪化する。

【0018】(i)成分のポリウレタンプレポリマーの数平均分子量は1,500~50,000が好ましい。数平均分子量が1,500未満の場合耐サンドブラスト性が低下するし、50,000より大きいと露光後の現像性が著しく低下する。耐サンドブラスト性及び現像性の点から2,000~30,000の数平均分子量がより好ましい。ここでの数平均分子量とはGPC法によるポリスチレン換算数平均分子量のことである。

【0019】(i)成分のポリウレタンプレポリマーの含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で10~70重量%、好ましくは20~65重量%、より好ましくは25~60重量%である。この量が10重量%未満であると十分な耐サンドブラスト性が得られないし、70重量%を超えると十分に架橋せず耐サンドブラスト性が低下すると共に感度が著しく低下する。(i)成分のポリウレタンプレポリマーはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0020】本発明の(ii)成分のアルカリ可溶性高分子としてはカルボン酸含有ビニル共重合体やカルボン酸含有セルロース等が挙げられる。カルボン酸含有ビニル共重合体とは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の中から選ばれる少なくとも1種の第1単量体と、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドとその塩素上の水素をアルキル基またはアルコキシ基に置換した化合物、スチレン及びスチレン誘導体、(メタ)アクリロニトリル、及び(メタ)アクリル酸グリシジルのの中から選ばれる少なくとも1種の第2単量体をビニル共重合して得られる化合物である。

【0021】カルボン酸含有ビニル共重合体に用いられる第1単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、クイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸半エステル等が挙げられ、それぞれ単独で用いてもよいし2種以上を組み合わせてもよい。カルボン酸含有ビニル共重合体における第1単量体の割合は、15~40重量%、好ましくは20~35重量%である。その割合が15重量%未満であるとアルカリ水溶液による現像が困難になる。その割合が40重量%を超えると、重合中に溶媒に不溶となるため合成が困難になる。

【0022】カルボン酸含有ビニル共重合体に用いられる第2単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミ

ド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられ、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】カルボン酸含有ビニル共重合体における第2単量体の割合は、60~85重量%、好ましくは65~80重量%である。

【0024】カルボン酸含有ビニル共重合体の重量平均分子量は、2万~30万の範囲であり、好ましくは3万~15万である。この場合の重量平均分子量とはGPC法によるポリスチレン換算重量平均分子量のことである。この重量平均分子量が2万未満であると、硬化膜の強度が小さくなる。この重量平均分子量が30万を超えたと、感光性樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ塗工性が低下する。

【0025】カルボン酸含有セルロースとしては、セルロースアセテートフタレート、ヒドロキシエチル・カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

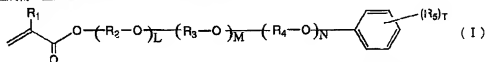
【0026】アルカリ可溶性高分子の含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で10~70重量%、好ましくは20~65重量%、より好ましくは25~60重量%である。この量が10重量%未満であると、アルカリ現像液に対する分散性が低下し現像時間が著しく長くなる。この量が70重量%を超えると、感光性樹脂層の光硬化が不十分となり、耐サンドブラスト性が低下する。

【0027】本発明の(iii)成分の光重合開始剤としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-フルオロチオキサントン、4-フルオロチオキサントン、

【0028】2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-アプロキシチオキサントン、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン[ミヒラズケトン]、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,2-ジメチルキシ-2-フェニルアセトフェノンなどの芳香族ケトン類、2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等のビミダゾール化合物、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルキシ- $\alpha$ -モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、フェニルグリシン、N-フェニルグリシン

【0029】さらに1-フェニル-1, 2-アロパンジ  
オン-2-*o*-ベンゾイルオキシム-2, 3-ジオキソ  
3-フェニルアロパジオン酸エチル-2-(*o*-ベン  
ゾイルカルボニル)-オキシム等のオキシムエステル類、  
*p*-ジメチルアミノ安息香酸、*p*-ジエチルアミノ安息  
香酸及び*p*-ジソプロピルアミノ安息香酸及びこれら  
のアルコールとのエステル化物、*p*-ヒドロキシ安息香  
酸エステルなどが挙げられる。その中でも特に2-(*o*-  
クロコフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリ  
ン二量体とヒスラズクテン若しくは4, 4'-(ジエチ  
ルアミノ)ベンゾフェノンの組み合わせが好ましい。

【0030】(iii)成分の光重合開始剤の含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で0.01~20重量



( $R_1$ は水素原子またはメチル基、 $R_2$ はエチレン基、 $R_3$ はプロピレン基、 $R_4$ は炭素数4~6のアルキレン基、 $R_5$ は炭素数1~15のアルキル基またはハロゲン基を表す。L、M、Nは0以上の整数であり、その合計が2~15である。Tは0~3の整数を表す。)

【0033】前記化合物(I)は、アルキル置換、ハロゲン置換もしくは無置換のフェノールに、エチレンオキシドおよびまたはプロピレンオキシドおよびまたは炭素数4~6のアルキレンオキシドを未知の方法により付加した変性モノオールと、アクリル酸またはメタクリル酸とのエステル化反応により得ることができる。このような化合物としては、例えばフェニキシメチラエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-ノルマルオクチルフェニキシペンタプロピレングリコール(メタ)アクリレート、4-ノルマルオクチルフェニキシペンタエチレングリコールトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、4-ノルマルノニルフェニキシテトラプロピレングリコールテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート。

【0034】4-ノルマルノニルフェノキシベンタプロピレングリコールトリ(テトラベンタレングリコール)(メタ)アクリレート、フェノキシベンタエチレングリコールテトラ(テトラメチレングリコール)(メタ)アクリレート、フェノキシテトラプロピレングリコールジ(ハキサメチレングリコール)(メタ)アクリレート、ノルマルオクチルフェノキシテトラエチレングリコールトリ(ハキサメチレングリコール)(メタ)アクリレート、ノルマルオクチルフェノキシテトラエチレングリコールテトラプロピレングリコールジ(テトラメチレングリコール)(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0035】前記化合物（I）のうち、その構造の中にエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの繰返し単位を有するものが特に好ましい。エチレンオキシド及び

%、好ましくは1〜10重量%含まれる。この量が0.01%より少ないと感度が十分でない。またこの量が20重量%より多いと紫外線吸収率が高くなり、感光性樹脂層の底の部分の硬化が不十分になる。

【0031】本発明の（iv）成分は、下記化学式

(I) で示される化合物である。化合物の構造に含まれるエチレンオキシド、プロピレンオキシド、炭素数4〜6のアルキレンオキシドの繰返し単位は、その繰返し単位の合計が2〜15であれば、ランダムに入っているもよい。ブロックとして入っているもよい。

【0032】

【化3】

プロピレンオキシドの繰返し単位は、その繰返し単位の合計が2～15であれば、ランダムに入っていてもよいし、ブロックとして入っていてもよい。

【0036】このような化合物としては、ノルマルニルフェノキシヘptaエチレンジリコールジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノルマルニルフェノキシノルエチレンジリコールジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノルマルオクチルフェノキシヘキサエチレンジリコールトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノルマルニルフェノキシペンタエチレンジリコールペンタプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレンジリコールトリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0037】(1v) 成分の含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で2~30重量%、好ましくは5~20重量%である。その割合が2重量%未満であると現像工程においてスカムの発生が十分に少なくなる。その割合が30重量%を超えると解像度、密着性が低下する。

(iv) 成分の前記化合物(I)はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物は、(iv)成分1以上のエチレン性不飽和付加重合性モノマーを含んでいてもよい。このようなモノマーとしては、例えば、 $\beta$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -フェノキシプロピルアクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -（アクリロイルオキシ）プロピルフラレート、1,4-テトラメチレンジリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、オクタプロピレンジリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、2-ジ（p-ヒドロキシフェニル）プロパンジ（メタ）アクリレート、

【0039】グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、

【0040】ジアリルフタレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビス(トリエチレングリコールメタ)アクリレート、ノナプロピレングリコール、ビス(テトラエチレングリコールメタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール、ビス(トリエチレングリコールメタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール、ビス(ジエチレングリコールメタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールA系(メタ)アクリル酸エステルモノマーの分子中にエチレンオキシド鎖とプロピレンオキシド鎖の双方を含む化合物などが挙げられる。

【0041】また、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリイソレンジイソシアネートなどの多価イソシアネート化合物と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化合物なども用いることができる。この場合のウレタン化合物はGPCによるポリスチレン換算数平均分子量で1,500未満のものである。これらのエチレン性不飽和付加重合性モノマーはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0042】(iv)成分以外のエチレン性不飽和付加重合性モノマーのうち、少なくとも3つの末端エチレン基を有する化合物を用いることがより好ましい。このような化合物としては、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0043】(iv)成分及び(v)成分以外のエチレン性不飽和付加重合性モノマーの総含有量は感光性樹脂組成物の全重量基準で5~40重量%、好ましくは10~35重量%である。その割合が5重量%未満であると十分に架橋せず耐サンドブラスト性が低下する。その割合が40重量%を超えると硬化膜が硬くなりすぎて耐サンドブラスト性が低下する。

【0044】感光性樹脂組成物の熱安定性、保存安定性

を向上させる為に本発明の感光性樹脂組成物にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましい。このようなラジカル重合禁止剤としては、例えばp-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ヒドラロール、ナフチルアミン、ト-ブチルカタコール、塩化第一銅、2,6-ジ-ト-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ト-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ト-ブチルフェノール)等が挙げられる。

【0045】本発明の感光性樹脂組成物には染料、原料等の着色物質が含有されていてもよい。このような着色物質としては、例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジェンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。

【0046】また、本発明の感光性樹脂組成物に光照射により発色する発色系染料を含有させてもよい。このような発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばトリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコクリスタルバイオレット]、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコマラカイトグリーン]等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン等が挙げられる。

【0047】さらに本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有させてもよい。このような添加剤としては、例えばジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、o-トルエンスルホン酸アミド、p-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-n-プロピル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル等が挙げられる。

【0048】本発明の感光性樹脂組成物のエチレン性不飽和結合濃度は $5.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。この濃度が $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であるると、十分な解像度が得られない。またこの濃度が $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ を超えると硬化膜が硬くなりすぎて耐サンドブラスト性が低下する。より好ましいエチレ

ン性不飽和結合濃度の範囲は $8.0 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。

【0049】この場合のエチレン性不飽和結合濃度は、感光性樹脂組成物中のエチレン性不飽和付加重合性モノマー及びポリウレタンアクリルモノマーが含有する不飽和結合数を感光性樹脂組成物の総質量で除することにより算出できる。また、エチレン性不飽和結合濃度は下記の方法により定量することもできる。すなわち、感光性樹脂組成物を溶剤に溶解し、過剰のウイス試薬を加えてエチレン性不飽和結合を臭素化する。未反応のウイス試薬にヨウ化カリウムを加え遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムを用いて滴定することにより、エチレン性不飽和結合濃度を求めることができる。

【0050】本発明の感光性樹脂積層体には必要に応じて保護層(C)を積層する。感光性樹脂層との密着性において、感光性樹脂層と支持体との密着力より感光性樹脂層と保護層の密着力が充分小さいことがこの保護層に必要な特性であり、これにより保護層が容易に剥離できる。このようなフィルムとしては、例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム等がある。

【0051】支持体(A)、感光性樹脂層(B)、及び保護層(C)を順次積層して感光性樹脂積層体を作成する方法は、従来知られている方法で行うことができる。例えば感光性樹脂層に用いる感光性樹脂組成物を、これらを溶解する溶剤と混ぜ合わせ均一な溶液にしておき、まず支持体(A)の予め剥離剤を形成した表面上にバーコーターやロールコーターを用いて塗布して乾燥し、支持体上に感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層(B)を積層する。次に感光性樹脂層(B)上に保護層(C)をラミネートすることにより感光性樹脂積層体を作成することができる。

【0052】前記感光性樹脂積層体の感光性樹脂層(B)の $365 \text{ nm}$ における光透過率は $2 \sim 30\%$ であることが好ましい。光透過率が $2\%$ 未満であると感光性樹脂層の底の部分の硬化が不十分になり密着性が低下する。また光透過率が $30\%$ を超えると溶解度が低下する。より好ましい光透過率の範囲は $3 \sim 25\%$ である。光透過率は $365 \text{ nm}$ に吸収波長を有する化合物、例えば光重合開始剤、染料、顔料、色素、紫外線吸収剤等を配合し、その配合量を変化させることにより制御することができる。光透過率は可視紫外分光光度計を用いて容易に測定することができる。

【0053】次に、本発明の感光性樹脂積層体を用いて被加工基材上に微細なパターンを加工する方法の1例について図2を用いて説明する。図2に示してあるように図1の感光性樹脂積層体の保護層を剥がしながら被加工基材上にホットロールラミネーターを用いて密着させるラミネート工程、所望の微細パターンを有するフォトマスクを支持体上に密着させ活性光線源を用いて露光を施

す露光工程、支持体を剥離した後アルカリ現像液を用いて感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去、微細なレジストパターンを被加工基材上に形成する現像工程、形成されたレジストパターン上からプラスト材を吹き付け被加工基材を目的の深さに切削するサンドブラスト処理工程、レジストパターンをアルカリ剥離液を用いて被加工基材から除去する剥離工程を順次行うことによって、被加工基材上に微細なパターンを加工することができる。

【0054】前記露光工程において用いられる活性光線源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプなどが挙げられる。また、より微細なレジストパターンを得るためには平行光光源を用いるのがより好ましい。ゴミや異物の影響を極力少なくしたい場合には、フォトマスクを支持体上から数十～数百 $\mu\text{m}$ 浮かせた状態で露光(プロキシミー露光)する場合もある。

【0055】前記現像工程において用いられるアルカリ現像液としては通常炭酸ナトリウム水溶液や界面活性剤水溶液等が用いられる。前記サンドブラスト処理工程に用いるプラスト材は公知のものが用いられ、例えば $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}$ 、ガラス等の $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の微粒子が用いられる。

【0056】前記剥離工程に用いる剥離液としては通常水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液等が用いられる。なお、剥離工程の代わりに高温でレジストパターンを焼き飛ばす工程を設けることも可能である。

【0057】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明の実施の形態をさらに詳しく説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例における評価は次の方法により行った。

【0058】(1) 最小現像時間

ソーダガラス上に感光性樹脂層を形成し、 $30^\circ\text{C}$ の $1\%$ 炭酸ナトリウム水溶液をスプレーし、未露光の感光性樹脂層が溶解するのに要する時間を測定し、これを最小現像時間とした。

【0059】(2) レジストライン密着性

露光の際の露光部と未露光部の幅が $1:100$ の比率のラインパターンを通して、露光した。最小現像時間の $1.5$ 倍の現像時間で現像し、硬化レジストラインが正常に形成されている最小マスク幅をレジストライン密着性の値とした。この密着性により次の様にランク分けした。

$50 \mu\text{m}$ 以下: ◎

$50 \mu\text{m}$ を超え $70 \mu\text{m}$ 以下: ○

$70 \mu\text{m}$ を超え $100 \mu\text{m}$ 以下: △

$100 \mu\text{m}$ を超える: ×

【0060】(3) レジストライン解像性

露光の際の露光部と未露光部の幅が $1:1$ の比率のラインパターンを通して、露光した。最小現像時間の $1.5$

倍の現像時間で現像し、硬化レジストラインが正常に形成されている最小マスク幅をレジストライン密着性の値とした。この密着性により次の様にランク分けした。

50  $\mu\text{m}$ 以下: ◎

50  $\mu\text{m}$ を超え70  $\mu\text{m}$ 以下: ○

70  $\mu\text{m}$ を超え100  $\mu\text{m}$ 以下: △

100  $\mu\text{m}$ を超える: ×

【0061】(4)耐サンドブラスト性

感光性樹脂層にフォトマスク無しで全面露光を施した。

次いでプラスト材吐出ノズル-サンプル間距離を100 mm、研磨剤塗出圧力0.3 MPa、研磨剤噴射量50 g/分に設定し、プラスト材にガラスビーズ#200を使用し、サンドブラストを行った。樹脂層が磨耗して貫通孔が生じるまでの時間(磨耗時間)を測定した。この磨耗時間により次の様にランク分けした。

30秒未満: ×

30秒以上60秒未満: △

60秒以上: ○

【0062】(5)現像スカムの発生量

現像スカムの発生量は次の様に測定した。得られた感光性樹脂層を0.2  $\text{m}^2$ 取り出し、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液に加え、攪拌器で常温で2時間攪拌し、得られた現像液を一旦夜放置したのち紙でろ過し、充分に乾燥したのち紙上に残留するスカムの重量を秤量した。評価結果については、比較例の現像スカムの重量を1.0とした時の相対的な値により、次の様にランク分けした。

0.5以上1.0以下: ×

0.3以上0.5未満: ○

0.3未満: ◎

【0063】

【実施例】実施例1～6、比較例1

(感光性樹脂積層体の作成)表1に示す組成の感光性樹脂組成物を混合し、感光性樹脂組成物の溶液を厚さ20  $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、90℃の乾燥機中で4分間乾燥して40  $\mu\text{m}$ 厚みの感光性樹脂層を形成した。次に、感光性樹脂層の表面上に30  $\mu\text{m}$ 厚みのポリエチレンフィルムを張り合わせて感光性樹脂積層体を得た。

【0064】(被加工基材)被加工基材は3 mm厚みのソーダガラス及び以下の方法で作成したガラスペースト塗工済みソーダガラスの2種類を用いた。3 mm厚みのソーダガラス上に、プラズマディスプレイ用ガラスペースト(日本電気硝子社製 PLS-3553)をスクリーン印刷法を用いて、ガラスペーストの乾燥後の厚みが150  $\mu\text{m}$ となるようにソーダガラス上に塗布、乾燥しガラスペースト塗工済みソーダガラスを作成した。

【0065】(ラミネート)感光性樹脂積層体のポリエチレンフィルムを剥がしながら、被加工基材にホットロールラミネーター(旭化成工業製「AL-70」)によ

り105℃でラミネートした。エア圧力は0.35 MPaとし、ラミネート速度は1.0  $\text{m}/\text{min}$ とした。【0066】(露光)支持体越しに感光性樹脂層にフォトマスク無しあるいは評価に必要なフォトマスクを通して、超高圧水銀ランプ(オーク製作所製HMW-801)により150  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。

【0067】(現像)支持体を剥離した後、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を所定時間スプレーし、感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去した。

【0068】実施例及び比較例の結果を表1に示す。なお、表1に示す組成の略号は、以下に示すものである。P-1:メタクリル酸/メタクリル酸メチル/スチレン/アクリロニトリル(重量比が30/25/25/20)の組成を有し重量平均分子量が8万である共重合体の35%メチルエチルケトン溶液。

P-2:メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル(重量比が23/52/25)の組成を有し重量平均分子量が13万である共重合体の35%メチルエチルケトン溶液。

【0069】P-3:メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル(重量比が25/65/10)の組成を有し重量平均分子量が8万である共重合体の29%メチルエチルケトン溶液。

P-4:メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル(重量比が20/40/40)の組成を有し重量平均分子量が10万である共重合体の29%メチルエチルケトン溶液。

【0070】O-1:ウレタンプレポリマーA

(ウレタンプレポリマーAの製造)ポリプロピレングリコール(水酸基価74.8)200重量部と触媒としてBTL0.01gを反応容器に入れよく混合した。そこにヘキサメチレンジイソシアネート2.9重量部を添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させた後2-ヒドロキシエチルアクリレート(分子量116)を8.5重量部添加しよく攪拌した。約2時間反応させたところで反応を止め、ウレタンプレポリマーAを得た。ウレタンプレポリマーAの数平均分子量は10,000であった。

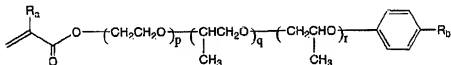
【0071】O-2:ウレタンプレポリマーB

(ウレタンプレポリマーBの製造)ポリ(1,4-ブタンジオールアジペート)ジオール(水酸基価112.2)200重量部と触媒としてジブチル錫ジラウレート(以下BTLと略記する)0.01gを反応容器に入れよく混合した。そこにイソホロンジイソシアネート51.4重量部を添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させた後2-ヒドロキシエチルアクリレート(分子量116)を8.3重量部添加しよく攪拌した。約2時間反応させたところで反応を止め、ウレタンプレポリマーBを得た。ウレタンプレポリマーBの数平均分子量は15,000

であった。

【0072】O-3: ウレタンプレポリマーC  
(ウレタンプレポリマーCの製造) ポリエチレングリコール(水酸基価112.2)150重量部とポリ(1,6-ヘキサンジオールアジベート)ジオール(水酸基価74.8)50重量部と触媒としてBTL0.01gを反応容器に入れよく混合した。そこに $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート60.7重量部を添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させた後2-ヒドロキシエチルメタクリレート(分子量130)を17.5重量部添加しよく攪拌した。約2時間反応させたところで反応を止め、ウレタンプレポリマーCを得た。ウレタンプレポリマーCの数平均分子量は5,000であった。

【0073】O-4: ウレタンプレポリマーD



M-1 ; p=2, q+r=5, Ra=H,

Rb=C8H17

M-2 ; p=4, q+r=4, Ra=CH3,

Rb=H

M-3 ; p=7, q+r=2, Ra=H,

Rb=C8H19

M-4 ; p=2, q+r=2, Ra=CH3,

Rb=C8H17

M-5 ; p=9, q+r=3, Ra=H,

Rb=C8H19

M-6 ; p=5, q+r=5, Ra=CH3,

Rb=C8H19

【0075】M-7: トリメチロールプロパントリアクリレート

M-8: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

M-9: ヘキサメチレンジイソシアネートとトリプロピレングリコールモノメタクリレートとのウレタン化物

M-10: 平均8モルのプロピレンオキシドを付加し

(ウレタンプレポリマーDの製造) ポリ(プロピレングリコールアジベート)ジオール(水酸基価44.9)100重量部とポリオキシエチレン(EO)-オキシプロピレン(PO)ブロック共重合体ジオール(EO/POモル比1/4, 水酸基価44.9)100重量部と触媒としてBTL0.01gを反応容器に入れよく混合した。そこにm-キシリレンジイソシアネート17.8重量部を添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させた後2-ヒドロキシエチルアクリレート(分子量116)を3.9重量部添加しよく攪拌した。約2時間反応させたところで反応を止め、ウレタンプレポリマーDを得た。ウレタンプレポリマーDの数平均分子量は21,000であった。

M-1~6;

【0074】

【化4】

たポリプロピレングリコールにエチレンオキシドをさらに両端にそれぞれ3モル付加したグリコールのジメタクリレート

M-11: ビスフェノールAにプロピレンオキシド8モルとエチレンオキシド8モルを反応させた後メタクリル酸をエステル結合したジメタクリレート

M-12: ノナエチレングリコールジアクリレート

【0076】I-1: ベンジメチルケタール

I-2: ベンゾフェノン

I-3: 2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体

I-4: 2,4-ジエチルチオキサントン

I-5: ミヒラズケトン

I-6: p-ジメチルアミノ安息香酸エチル

【0077】D-1: ロイコリスタルバリエット

D-2: ダイヤモンドグリーン

【0078】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
P-1	71.4			85.7	128.6		
P-2							
P-3			120.7				
P-4		137.9				88.2	88.2
O-1	50			30			
O-2			40		35		
O-3		45				50	
O-4							50
M-1	5						
M-2		6					
M-3			10				
M-4				20			
M-5					7		
M-6						15	
M-7	8	3	4	5	4	5	5
M-8	3		5				
M-9				5			5
M-10		15					5
M-11				5			3
M-12	4				4		
I-1			1			1	2
I-2	3	1	2	3		1	
I-3	1	1	2	1	1	2	1
I-4		0.5			1		1.2
I-5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
I-6		1			2		2
D-1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
レジストライン解像性 [ $\mu\text{m}$ ]	○ 60	○ 60	○ 80	◎ 50	○ 60	○ 80	○ 80
レジストライン密着性 [ $\mu\text{m}$ ]	◎ 50	○ 60	◎ 50	◎ 50	◎ 50	○ 60	◎ 50
耐サンドブラスト性 [秒]	○ 85	○ 80	○ 80	○ 75	○ 80	○ 80	○ 85
現像スカムの発生量	○ 0.3	◎ 0.2	◎ 0.2	◎ 0.1	◎ 0.2	◎ 0.2	× 1.0

【0079】

【発明の効果】本発明のサンドブラスト用感光性樹脂積層体は、ガラス、低融点ガラス、セラミック等の被加工基材、特にアラズマディスプレイパネルに適用する際に、感度、解像度、密着性に優れ、サンドブラスト用のマスク材として被加工基材に微細なパターンを歩留まりよく加工でき、且つ現像工程においてスカムの発生を少なくできるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

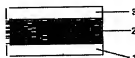
【図1】本発明の感光性樹脂積層体の1例を示す断面図である。

【図2】本発明の感光性樹脂積層体を用いて被加工基材（ガラス基板、低融点ガラス基板）に微細なパターンを加工する方法の1例を示す断面図である。

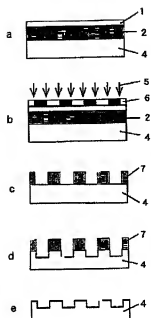
【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 感光性樹脂層
- 3 保護層
- 4 被加工基材（ガラス基板、低融点ガラス基板）
- 5 活性光線
- 6 フォトマスク
- 7 感光性樹脂層（光硬化部分）
  - a ラミネート工程
  - b 露光工程
  - c 現像工程
  - d サンドブラスト処理工程
  - e 剥離工程

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	(参考)
C 08 F 290/06 299/02		C 08 F 290/06 299/02	5 C 04 0
G 03 F 7/004	5 1 1	G 03 F 7/004	5 1 1
	5 1 2		5 1 2
	5 0 1		5 0 1
H 01 J 9/02		H 01 J 9/02	F
11/02		11/02	B

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA14 AB11 AB20  
AC01 AD01 BC13 BC32 BC65  
BC66 BC83 BJ10 CA00 CB42  
DA19 FA17 FM2  
4J011 AC04 CA02 CC10 PA69 PB30  
QB15 QB16 QB24 RA03 SA06  
SA22 SA25 SA34 SA54 SA64  
SA65 SA78 SA83 SA84 UA01  
WA01  
4J026 AA17 AA21 AA43 AA45 AA46  
AA48 AA49 AA50 AA76 AC29  
AC36 BA27 BA28 BA50 DB06  
DB11 DB36 GA06  
4J027 AC01 AC02 AC03 AC04 AC06  
AG03 AG04 AG05 AG12 AG14  
AG23 AG24 BA07 BA11 CA03  
CB10 CD10  
5C027 AA09  
5C040 GF19